

PROPIEDADES SUPERFICIALES DE LA CALCITA (CaCO_3) EN LA ULTRAFLOTACIÓN DE ANATASA (TiO_2)

Superficial properties of the calcite (CaCO_3) in the ultraflotation of anatase (TiO_2)

RESUMEN

La ultraflotación se utiliza para remover impurezas ultrafinas utilizando un mineral auxiliar llamado portador, cuyo sistema se fundamenta en las diferencias de mojabilidad de los sólidos. Se presenta el análisis aplicado a la calcita (CaCO_3), utilizada como portador en el sistema de ultraflotación de anatasa (TiO_2) a partir de caolines. Se aplicó la técnica “mojabilidad de capas delgadas” para determinar el ángulo de contacto en medio acuoso y su variación por efecto de la adición del colector. A partir de estos resultados se determinó la tensión superficial y sus componentes para analizar los cambios fisicoquímicos superficiales experimentados por el mineral.

PALABRAS CLAVES: Calcita, caolín, ultraflotación, tensión superficial, ángulo de contacto.

ABSTRACT

The ultraflotation is used to remove ultrafine impurities that use a auxiliary mineral called carrying. That system is based on the differences of wetability of solids. This appears the analysis applied to the calcite (CaCO_3). This is used like carrier in the ultraflotation system of anatase (TiO_2) from kaolins. The technical “wetability of thin layers” was applied to determine the contact angle in aqueous media and its variation by effect of the addition of collector. The superficial tension and its components were determined from these results to analyze the superficial physico-chemical changes experienced by the mineral.

KEYWORDS: calcite, contact angle, microflotation, superficial tension,

1. INTRODUCCIÓN

La flotación es un proceso de beneficio de minerales en medio acuoso, que consiste en la preparación de una suspensión mineral donde se acondiciona el sistema para producir una espuma que se flota mediante la adición de aire en una cámara o celda. La separación es selectiva debido a la adhesión de las partículas que no se humectan fácilmente (hidrofóbicas) sobre las burbujas de la espuma o los flotados, y las que no lo hacen (hidrofílicas) que permanecen en la suspensión. La ultraflotación utiliza este concepto, adicionando al sistema un mineral portador o cargador, que desarrolla afinidad por la especie a flotar cuando esta se encuentra en rangos de muy baja granulometría. Es así que esta se aplica para eliminar impurezas de anatasa (TiO_2) de las arcillas de caolín utilizando calcita (CaCO_3) como cargador. La fisicoquímica del proceso está ligada a los fenómenos interfaciales y la acción de los reactivos utilizados para el control de las propiedades fisicoquímicas del sistema.

2. Fisicoquímica de la flotación

2.1 Mojabilidad y ángulo de contacto [7]

El análisis fisicoquímico del sistema de flotación debe considerar las interacciones entre las fases utilizando las energías interfaciales por unidad de área. Según se favorece o no la adhesión de una de las fases sobre las otras existe mayor o menor mojabilidad, y el ángulo de contacto es la traducción cuantitativa de este concepto. La figura 1 indica un esquema general para ilustrar el concepto [7].

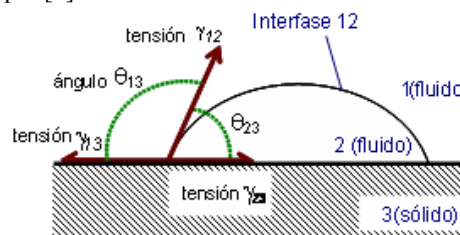


Figura 1. Ángulo de contacto

En la línea de contacto trifásico existe un equilibrio vectorial de fuerzas (por unidad de longitud):

$$\vec{\gamma}_{12} + \vec{\gamma}_{23} + \vec{\gamma}_{13} = 0 \quad (1)$$

donde γ indica la tensión superficial o energía libre por unidad de área. El equilibrio vectorial produce:

$$\gamma_{13} = \gamma_{23} + \gamma_{12} \cdot \cos \theta_{23} \quad (2)$$

donde θ_{23} es el ángulo de contacto del fluido 2 con el sólido 3. Si este ángulo es muy pequeño, el fluido 2 moja el sólido 3. Si al contrario este ángulo es cercano o superior a los 90° , entonces es el fluido 1 el que moja el sólido 3. El proceso de flotación se vale de las diferencias entre las hidrofobicidades superficiales de los minerales involucrados, modificadas también por el reactivo aplicado. Las medidas del ángulo de contacto son fáciles de realizar sobre superficies planas y lisas. Sin embargo, cuando los materiales se presentan finamente divididos, como es el caso de la calcita empleada como cargador, es necesaria la aplicación de métodos alternos que se adapten a la forma y tamaño del material.

2.1.1 “Mojabilidad de capas delgadas” para medir ángulo de contacto

Esta técnica se basa en la aplicación de la ecuación propuesta por Washburn [4,10] en 1921:

$$L^2 = \frac{\gamma_{LV} r^* t \cos \theta}{2\eta}, \quad (3)$$

en la cual se relaciona la viscosidad (η) y tensión superficial (γ_{LV}) de un líquido que asciende a través de un lecho de material, con el ángulo de contacto formado en la interfase (θ). Incluye la velocidad de ascenso, representada por la relación entre la distancia recorrida (L) y el tiempo transcurrido (t). Como característica del lecho, la ecuación (3) tiene el factor r^* que corresponde al tamaño medio de poro. La técnica considera que un apilamiento de partículas de mineral fino se comporta como un medio poroso, con espacios vacíos actuando como capilares que provocan diferencias de presión impulsando el ascenso de líquidos.

Para la determinación del ángulo de contacto formado entre una fase líquida y los minerales caracterizados se empleó el proceso presentado en el artículo titulado “Procedimiento para medir ángulos de contacto en sólidos particulados finos” [11], en el cual se explica en detalle la metodología seguida. En este artículo se presentan los resultados obtenidos y el análisis fisicoquímico realizado sobre muestras de mineral de calcita (CaCO_3) en presencia y ausencia de ácido oleico como colector, ya que este es el mineral más ampliamente usado como portador para la eliminación por ultraflotación de impurezas de anatasa.

2.2 Determinación de los componentes de energía libre superficial [8]

Según Van Oss, Chaudhury y Good (OCG), la energía libre superficial de una fase i (γ_i) posee dos componentes:

$$\gamma_i = \gamma_i^{LW} + \gamma_i^{AB} \quad (4)$$

Donde γ_i^{LW} es el componente apolar dado por interacciones Lifshitz-van der Waals (LW), e incluye los componentes de dispersión (London), inducción (Debye) y orientación (Keesom); y γ_i^{AB} es el componente polar dado por interacciones (ácido-base) intermoleculares entre ácidos de Lewis (γ_i^+) y bases (γ_i^-) en la superficie. Conociendo los componentes γ_s^{LW} , γ_s^+ y γ_s^- , la energía superficial del sólido, γ_s , se determina teniendo en cuenta sus contribuciones de tipo polar y apolar:

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} = \gamma_s^{LW} + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} \quad (5)$$

Según Oss-Chaudry-Good (OCG), el balance de fuerzas para la interfase sólido/líquido, produce:

$$\gamma_L \cos \theta = \gamma_s - \gamma_{SL} \quad (6)$$

donde γ_L es la tensión superficial del líquido, y γ_{SL} es la tensión interfacial entre el sólido y el líquido. De aquí, proponen una relación entre los componentes de energía libre superficial de cada una de las fases involucradas en la interacción:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+} \right) \quad (7)$$

Esta última expresión, permite caracterizar una superficie sólida en términos de sus componentes de energía libre superficial (γ_s^{LW} , γ_s^+ y γ_s^-), si se conocen los componentes de energía libre superficial del líquido de interacción (γ_L^{LW} , γ_L^+ y γ_L^-), y el valor del ángulo de contacto entre las dos fases.

2.3 Cálculo de la energía libre de la interfase [10,8,9]

Según la aproximación de (OCG), cuando dos superficies interactúan ocurre un cambio de energía libre interfacial, asociado con las tensiones superficiales de ambas fases:

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2 \left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+} \right) \quad (8)$$

Esta expresión permite determinar la tensión interfacial de dos superficies en contacto, en términos de los componentes de energía libre superficial de cada una de ellas.

2.4 Determinación del cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs [2,8]

Una vez determinada la energía libre superficial y sus componentes sobre un sólido, se puede aplicar la correlación de Van Oss para el cambio en la energía libre de Gibbs entre dos partículas idénticas 1 que se encuentren sumergidas en un líquido polar 3:

$$\Delta G_{131} = -2 \left[\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_3^{LW}} \right]^2 - 4 \left[\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_3^+ \gamma_3^-} - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_3^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_3^+} \right] \quad (9)$$

Así, es posible obtener datos termodinámicos de la energía libre de interacción ΔG_{131} , entre partículas idénticas (calcita-calcita) en el medio acuoso.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Muestras minerales

- Se analizaron muestras de carbonato de calcio o calcita (CaCO_3) nacional con un contenido de 97% de CaCO_3 a malla 325. Los reactivos empleados fueron de calidad analítica. Las determinaciones del ángulo de contacto se llevaron a cabo en películas delgadas de mineral depositadas sobre dispositivos de vidrio de 1×3 ", convenientemente marcadas.

- Tratamiento superficial de muestras: Con las muestras de calcita se preparó una pulpa para ultraflotación a las condiciones más favorables reportadas por la literatura con ácido oleico como colector [5]. Los ensayos se realizaron con 50 gramos de calcita, con y sin tratamiento superficial con colector a diferentes concentraciones (0, 1, 2 y 3 kg/ton). Todas las muestras fueron sometidas a centrifugación y filtración, y llevadas a secado a 110°C durante 24 horas.

- Preparación de muestras: Con cada muestra de mineral tratado se preparó una suspensión al 5% (peso/volumen) en agua destilada, sometiéndola a agitación magnética hasta lograr una dispersión uniforme. Con una pipeta se retiraron 3-4 ml de suspensión, y se distribuyeron sobre las diapositivas de vidrio hasta lograr una película uniforme. Posteriormente las placas fueron llevadas a secado a 110°C para eliminar el agua residual.

3.2 Valores de radio medio de poro (r^*)⁽³⁾

Se aplicó la ecuación (3), midiendo los intervalos de tiempo que emplea el líquido apolar para ascender una distancia L en el lecho. Se usan líquidos apolares ya que su ángulo de contacto con la superficie es cero. Para este trabajo se utilizaron octano, decano y dodecano, cuyas propiedades se muestran en la tabla 1. Con los datos de L Vs t de cada líquido se construyeron rectas como las de la figura 2 y con base en ellas se construyó la figura 3 donde la pendiente corresponde al valor de r^* .

Apolares	γ_{Lv}	η
Octano	21.6	0.00542
Decano	23.8	0.00907
Dodecano	25.35	0.01493
Polares	γ_{Lv}	η
1-bromonaftaleno	44.4	0.0489
Formamida	58.0	0.0455
Agua	72.8	0.010

Tabla 1. Tensión superficial (mJ/m^2) y viscosidad (poises) de líquidos de prueba [10]

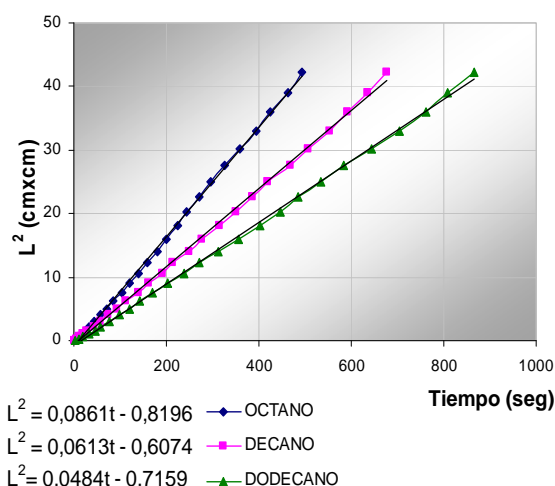


Figura 2. Cinética de mojabilidad de líquidos apolares sobre calcita pura (sin colector)

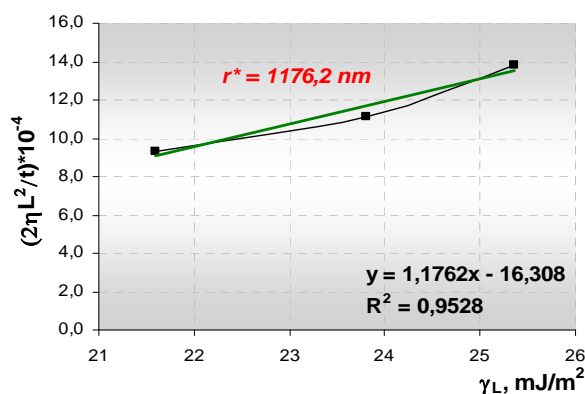


Figura 3. Gráfica para determinación de r^* sobre muestras minerales de calcita pura (sin colector)

En la tabla 2 se presentan los valores del radio medio de poro determinados para cada muestra.

Colector (kg/ton)	r^* nm	r^* cm
0	1176,2	0,00011762
1	2079,6	0,00020796
2	2181,5	0,00021815
3	2189,2	0,00021892

Tabla 2. Radio medio de poro de calcita con diferente dosificación de colector

3.3 Valores de ángulo de contacto [10]

El cálculo del ángulo de contacto θ , sigue el mismo procedimiento anterior con la ecuación (3), pero usando líquidos polares para cada uno de los cuales se reporta un valor de ángulo de contacto. En la tabla 1 se presentan las propiedades de los líquidos utilizados (formamida, 1-bromonaftaleno, y agua) y en la figura 4 se presenta una de las gráficas obtenidas.

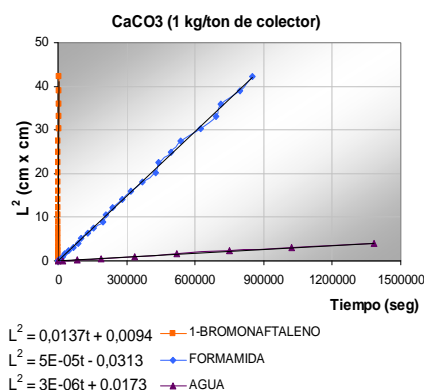


Figura 4. Cinética de mojabilidad de líquidos de alta energía (polares) sobre calcita tratada con 1 kg/ton de colector

A partir estas gráficas, se obtiene la relación L^2/t , para la aplicación de la ecuación de Washburn (3). En la tabla 3 se resumen los valores obtenidos con las muestras.

Colector (kg/ton)	Angulo de contacto (grad.)		
	B	F	A
0	67,308	70,742	78,99896
1	81,656	89,979	89,99977
2	82,399	89,988	89,99995
3	87,059	89,992	89,99999

B: 1-bromonaftaleno; F: Formamida; A: Agua

Tabla 3. Ángulo de contacto entre líquidos polares y calcita en polvo, tratada con diferentes dosificaciones de colector

De los líquidos utilizados el agua es el de interés por ser el medio donde se realiza la ultraflotación. El procedimiento descrito hasta aquí corresponde a la técnica “Mojabilidad de capas delgadas” para medición del ángulo de contacto sobre materiales en polvo. Con estos resultados se realiza el análisis posterior.

3.4 Valores de energía libre superficial

Con los ángulos de la calcita y tres líquidos se aplicó la ecuación (7) para calcular los componentes de energía libre superficial del mineral, ya que los de cada líquido están tabulados (tabla 4). La solución del sistema de tres ecuaciones arroja los valores de γ_s^{LW} , γ_s^+ y γ_s^- .

NP	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^{AB}	γ_L^+	γ_L^-
Octano	21.6	21.6	0	0	0
Decano	23.8	23.8	0	0	0
Dodecano	25.35	25.35	0	0	0
P	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^{AB}	γ_L^+	γ_L^-
1B	44.4	44.4	0	0	0
F	58.0	39.0	19	2.28	39.6
A	72.8	21.8	51	25.5	25.5

B: 1-bromonaftaleno; F: formamida; A: agua.

Tabla 4. Componentes de tensión superficial (mJ/m^2) de líquidos polares (P) y no polares (NP)

Con los componentes de energía libre superficial del sólido se calculó la tensión superficial aplicando la ecuación (5). En la tabla 5 se presentan los resultados.

Colec. kg/ton	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^+	γ_s^-
0	26,36	21,44	4,92	0,46	13,26
1	15,31	14,64	0,67	0,01	14,13
2	14,88	14,36	0,52	0,00	14,13
3	14,04	12,31	1,73	0,05	13,93

Tabla 5. Tensión superficial y sus componentes (mJ/m^2) para muestras de calcita con y sin tratamiento superficial

3.5 Valores de energía libre interfacial [10,8,9]

Reemplazando las tensiones superficiales y los componentes de energía libre superficial en la ecuación (8) se obtienen las energías presentadas en la tabla 6.

Colector kg/ton	γ_{SL} (1-bromonaf)	γ_{SL} (formami)	γ_{SL} (agua)
0	9,0494	7,0277	12,3216
1	8,7190	13,0457	13,5104
2	8,7855	13,3288	13,6349
3	11,6877	14,0322	14,0426

Tabla 6. Tensión interfacial (mJ/m^2) entre calcita en contacto con 1-bromonaftaleno, formamida y agua

3.6 Cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs [2,8]

Con los valores determinados se aplica la ecuación (9) y se tiene la energía libre de interacción ΔG_{131} entre partículas idénticas en medio acuoso (Ver tabla 7).

Colector kg/ton	ΔG_{131}
0	-13,83
1	-19,63
2	-21,63
3	-36,64

Tabla 7. Cambio de Energía libre superficial de interacción ΔG_{131}

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- El ángulo de contacto del agua con el mineral tiene un valor aproximado de 80° sobre las muestras sin colector, indicando su naturaleza hidrofílica (figura 5). Al adicionar 1 kg/ton de colector, este aumenta hasta un valor cercano a los 90° , manteniéndose a mayores concentraciones. El incremento muestra la acción del reactivo por adsorción de moléculas de ácido oleico sobre la superficie. Otro efecto es la disminución en la tensión superficial del sólido (γ_s), que a 1 kg/Ton presenta un bajo valor, junto con uno alto del ángulo de contacto. La disminución de γ_s favorece la adhesión burbuja-partícula.

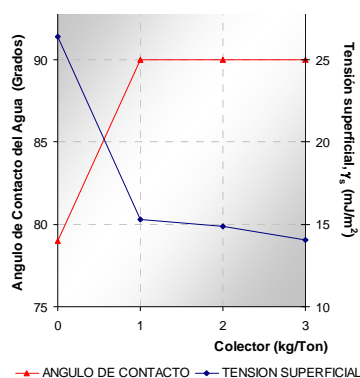


Figura 5. Variación del ángulo de contacto del agua y de la tensión superficial sobre calcita en polvo, por el colector

- Debido al colector tienden a disminuir los componentes de la energía libre superficial, excepto γ_s^- . En la figura 6 se observa que γ_s^- es mayor que γ_s^+ , indicando que la calcita se comporta como un sólido polar básico, y la basicidad se mantiene con la adsorción.

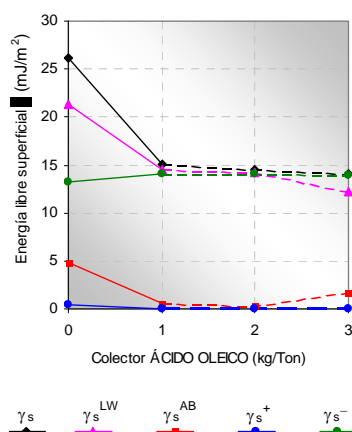


Figura 6. Efecto de la adición de ácido oleico sobre la tensión superficial y sus componentes en muestras de calcita (CaCO_3) para ultraflotación.

Al disminuir γ_s^{AB} se presenta la adsorción de moléculas de reactivo sobre los grupos polares superficiales de la calcita, hasta una concentración de 2 kg/ton. A partir de la concentración más baja de colector (1 kg/ton), el componente γ_s^+ tiende a cero, confirmando el carácter básico que domina la superficie del sólido.

- Los componentes polares y apolares de la tensión superficial también experimentan cambios cuya combinación produce la disminución en el valor de la tensión superficial total del sólido. En la Figura 7 se observa que el componente apolar de la tensión superficial de los dos minerales (γ_s^{LW}) disminuye para las muestras con colector y su reducción está directamente relacionada con la disminución de la tensión superficial total del sólido.

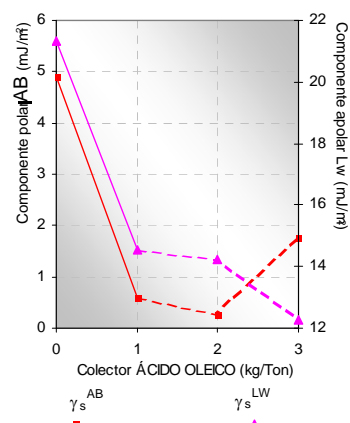


Figura 7. Efecto de la adición de ácido oleico sobre los componentes polares y apolares de la tensión superficial de las muestras de Calcita (CaCO_3).

El componente polar de la tensión superficial (γ_s^{AB}) cambia con la primera adición del colector (1kg/Ton). La tendencia a disminuir se mantiene hasta la concentración de 2 kg/Ton y a concentraciones adicionales vuelven a aumentar. La disminución del componente polar se da bajo las condiciones a las cuales se adsorbe el surfactante sobre grupos polares de las superficies, proporcionando áreas no-polares con características hidrofóbicas.

- La figura 8 presenta los valores de ΔG_{131} , que son negativos para todas las muestras analizadas, y en todo el rango de concentración de surfactante. La energía libre de interacción cambia drásticamente hacia valores mas negativos con la primera adición de colector, indicando la tendencia de atracción neta entre las partículas de calcita.

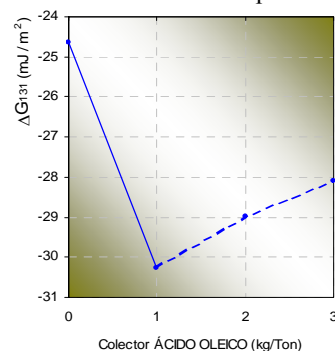


Figura 8. Efecto de la adición de ácido oleico sobre el cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs, ΔG_{131} (mJ/m²) para partículas de calcita (CaCO_3) en medio acuoso.

Un incremento en la magnitud de $-\Delta G_{131}$, predice una alta eficiencia de agregación de dos partículas de calcita en interacción, así se aumenta la probabilidad del contacto burbuja-partícula incrementando la eficiencia del proceso

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Los sistemas que tienen como fundamento las propiedades superficiales de los sólidos, requieren la caracterización de los mismos a partir de datos de energía

libre superficial, para describir el tipo de interacción entre las fases. El ángulo de contacto es un parámetro de vital importancia en el proceso de flotación, el cual utiliza las diferencias de hidrofobicidad de los minerales involucrados. Además de describir la mojabilidad de un sólido, su conocimiento permite calcular la tensión superficial y sus componentes, los cuales predicen el tipo de interacción entre las fases involucradas.

- El colector evaluado fue una sal de ácido oleico, adicionado al mineral en concentraciones de 1, 2 y 3 kg/ton. Se encontró que la calcita presenta un ángulo de contacto natural (sin colector) típico de una superficie hidrofílica. El tratamiento con colector aumenta el ángulo hasta valores cercanos a los 90 grados, lo que indica una disminución en la mojabilidad de las partículas. La tensión superficial del sólido exhibió una notable disminución para todas las concentraciones de colector. Además, el cambio de energía libre de interacción mostró valores negativos en todos los rangos de concentración evaluados, indicando que es posible la agregación espontánea de partículas, lo cual favorece la eficiencia de separación en la ultraflotación.

- Todas las concentraciones de colector presentaron una respuesta favorable a la flotación. Se concluyó que la concentración de colector (ácido oleico) más adecuada es de 1 kg/ton, y que mayores cantidades implican un exceso de surfactante que no produce cambios apreciables en las propiedades superficiales del mineral.

- El análisis fisicoquímico llevado a cabo hasta el momento se ha extendido al mineral de anatasa como segundo componente del sistema en interacción con la calcita. Además, como parte de la investigación se confrontaron los resultados de la caracterización fisicoquímica con diversos ensayos de ultraflotación en celda convencional y en columna de flotación. Estos se presentarán en reportes posteriores.

6. BIBLIOGRAFÍA

Referencias de libros:

- [1] Adamson A., Physical Chemistry of Surfaces, Wiley Interscience, 1967.
- [2] Good, R. J., and van Oss, C. J., Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications, Eds: M. E. Schrader, and G. Loeb, Plenum Press, New York, p. 1-27, 1992.
- [3] Van Oss, C. J., Giese, R.F., Good, R. J., Langmuir, 6, p. 1711-1713, 1990.
- [4] Washburn, E. W. Physical Review, 1921.

Reportes Técnicos:

- [5] Abdel-Khalek N. A., Hassan F., Arafat M.A. "Carrier flotation of ultrafine egyptian kaolin". Central Metallurgical Research and Development Institute CMRDI, Cairo, Egypt. Fizekochemiczne Problemy Metalurgii, 32 (1998), 265-273.

[6] Mathur, Sharad. "Kaolin Flotation". Engelhard Corporation. Georgia. Agosto, 2002

[7] Salager, Jean-Louis. "Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas y medios porosos". Laboratorio FIRP Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Venezuela, 1987.

[8] Van Oss, C. J., Good, R. J., and Chaudhury, M. K., J. "Colloid and Interface Science", 111, pp. 378, 1986.

[9] Van Oss, C. J., Interfacial Forces in Aqueous Media, Marcel Decker Inc., New York, 1994.

[10] Yildirim, Ismail. "Surface free energy characterization of powders". Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, Virginia. 2001

Documentos de memorias de congresos (Publicados):

- [11] L.A. Cañas, G. Neira, "Determinación de propiedades fisicoquímicas superficiales a partir de medidas de ángulos de contacto en sólidos particulados finos", en III Congreso internacional de materiales – simposio materia 2005 – VIII Congreso nacional de corrosión y protección

Disertaciones:

- [12] L.A. Cañas, "Estudio fisicoquímico del proceso de flotación para el sistema caolín/anatasa" Disertación M.Sc. Escuela Ingeniería Metalúrgica, Univ. Industrial de Santander, 2003.

Documentos presentados en conferencias (No publicadas aún):

- [13] L.A. Cañas, G. Neira A., "Procedimiento para medir ángulos de contacto en sólidos particulados finos"